

PAT-NO: JP02002256187A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 2002256187 A

TITLE: INK SET FOR INK JET RECORDING, INK JET
RECORDING METHOD
AND INK JET RECORDING DEVICE

PUBN-DATE: September 11, 2002

INVENTOR-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
KONISHI, AKIKO	N/A
NAGAI, KIYOFUMI	N/A
KANEKO, TETSUYA	N/A

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
RICOH CO LTD	N/A

APPL-NO: JP2001059299

APPL-DATE: March 2, 2001

INT-CL (IPC): C09D011/00, B41J002/01 , B41M005/00

ABSTRACT:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an ink set for ink jet recording excellent in delivering stability, capable of maintaining reliability by a simple restoring mechanism even when a delivery failure is brought about, giving high image quality and causing no nozzle clogging, an ink jet recording method and an ink jet recording device.

SOLUTION: The ink set comprises yellow, magenta and cyan color inks and a black ink. The difference in foaming power at 25°C between the color inks according to JIS 3362 is within 50 mm and the difference in foaming power

between each color ink and the black ink is within 50 mm. Each ink comprises a coloring agent, a wetting agent, a surfactant and a penetrating agent, and further contains a defoaming agent.

COPYRIGHT: (C) 2002, JPO

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2002-256187

(P2002-256187A)

(43)公開日 平成14年9月11日(2002.9.11)

(51)Int.Cl.⁷

C 0 9 D 11/00

B 4 1 J 2/01

B 4 1 M 5/00

識別記号

F I

テ-マコード*(参考)

C 0 9 D 11/00

2 C 0 5 6

B 4 1 M 5/00

E 2 H 0 8 6

B 4 1 J 3/04

1 0 1 Y 4 J 0 3 9

審査請求 未請求 請求項の数12 O L (全 12 頁)

(21)出願番号

特願2001-59299(P2001-59299)

(22)出願日

平成13年3月2日(2001.3.2)

(71)出願人 000006747

株式会社リコー

東京都大田区中馬込1丁目3番6号

(72)発明者 小西 昭子

東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式
会社リコー内

(72)発明者 永井 希世文

東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式
会社リコー内

(74)代理人 100070150

弁理士 伊東 忠彦

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 インクジェット記録用インクセット、インクジェット記録方法およびインクジェット記録装置

(57)【要約】

【課題】 吐出安定性に優れ、また吐出不良が起こった際にも簡単な回復機構で信頼性が維持でき、高画質でかつノズル目詰まりのないインクジェット記録用インクセット、インクジェット記録方法及びインクジェット記録装置を提供する。

【解決手段】 インクセットは、イエロー、マゼンタおよびシアンのカラーインクならびにブラックのインクからなる。各カラーインク相互のJIS3362に基づく25°Cにおけるインクの起泡力の差が50mm以内であり、また、各カラーインクとブラックインク相互の起泡力の差が50mm以内である。各インクは、着色剤、潤滑剤、界面活性剤および浸透剤を含む。また、さらに消泡剤を含む。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 イエロー、マゼンタおよびシアンのカラーインクならびにブラックのインクからなるインクセットにおいて、各カラーインク相互の起泡力の差が50mm以内であることを特徴とするインクジェット記録用インクセット。

【請求項2】 前記各カラーインクとブラックのインク相互の起泡力の差が50mm以内であることを特徴とする請求項1記載のインクジェット記録用インクセット。

【請求項3】 イエロー、マゼンタ、シアンおよびブラックの各インクが、着色剤、潤滑剤、界面活性剤および浸透剤を含むことを特徴とする請求項1または2に記載のインクジェット記録用インクセット。

【請求項4】 前記着色剤は、該着色剤の表面に少なくとも1種の親水基が直接もしくは他の原子団を介して結合され、分散性または水溶性を有することを特徴とする請求項3記載のインクジェット記録用インクセット。

【請求項5】 前記界面活性剤が、ノニオン系およびアニオン系のうちの少なくともいずれか1つの界面活性剤であることを特徴とする請求項3または4に記載のインクジェット記録用インクセット。

【請求項6】 前記界面活性剤が、ポリオキシエチレンアルキルエーテル系界面活性剤およびポリオキシエチレンアルキルエーテル酢酸塩系界面活性剤のうちの少なくともいずれか1つであることを特徴とする請求項3～5のいずれか1項に記載インクジェット記録用インクセット。

【請求項7】 前記浸透剤が2,2,4-トリメチル-1,3-ペンタンジオールおよび2-エチル-1,3-ヘキサンジオールのうちの少なくともいずれか1つであることを特徴とする請求項3～6のいずれか1項に記載のインクジェット記録用インクセット。

【請求項8】 前記各インクが、さらに消泡剤を含むことを特徴とする請求項3～7のいずれか1項に記載のインクジェット記録用インクセット。

【請求項9】 前記消泡剤が、シリコン系の自己乳化型消泡剤であることを特徴とする請求項8記載のインクジェット記録用インクセット。

【請求項10】 前記消泡剤が、シリコン系のエマルジョン型消泡剤であることを特徴とする請求項8記載のインクジェット記録用インクセット。

【請求項11】 請求項1～10のいずれか1項に記載のインクセットを用いてカラー画像を形成することを特徴とするインクジェット記録方法。

【請求項12】 請求項1～10のいずれか1項に記載のインクセットのインクを飛翔させ、カラー画像の形成を行うように構成されてなることを特徴とするインクジェット記録装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明はインクジェット記録用インクセット、インクジェット記録方法およびインクジェット記録装置に関する。

【0002】

【従来の技術】インクジェットプリンターは、普通紙への印字が可能で、カラー化が容易であり、かつ小型で価格も安価で、しかもランニングコストが低いなどの理由から、近年、急速に普及してきている。

10 【0003】インクジェットプリンターで用いられるインクジェット記録用のインクとしてはその発色性の良さや信頼性の高さ等の点から、当初は染料インクが主流であったが、近年に至り、記録画像に耐光性や耐水性を持たせるためにカーボンブラック等の顔料を用いたインキ組成物にも注目が集まっている。

【0004】一般にインクジェット記録用インクに要求される特性としては、①色調、画像濃度、滲みなど、高画質を得、信頼性を達成することができるインク中の着色剤の溶解安定性や保存安定性等、②記録画像の保存性を確保することができる耐水性や耐光性等、③高速化を達成することができるインクの速乾性などが挙げられる。

【0005】これらの要求特性を満たすよう、従来より様々な提案がなされている。

【0006】特にインクの速乾性については、カラー画像においては色境界滲み等の画質にも影響が大きいため、インクの紙への浸透速度を上げるために、各種界面活性剤や浸透剤を添加して高画質を確保する試みが多数なされている。しかしながら、いずれも必ずしも充分な効果を得ていない。

【0007】例えば、特開昭55-29546号公報記載の処方では、見かけ上の乾燥性は上がるものの、この処方は紙により著しく滲むという欠点があった。また、特公昭60-23793号公報によると、界面活性剤として、ジアルキルスルホコハク酸を添加すれば、乾燥性が向上し、画質劣化も少ないとしているが、従来から知られるジオクチルスルホ琥珀酸ナトリウムや、ジ(2-エチルヘキシル)スルホ琥珀酸ナトリウム等では、紙によって画素径が著しく異なるなどの問題があった。

40 【0008】さらに、これらのインクは、界面活性剤が添加されているため、インクのカートリッジへの充填時、ヘッドへのカートリッジ装着時及び装着後のインク吸引時、あるいは印字中、印字停止時に気泡を巻き込みやすく、それが原因で、吐出不良を引き起こすことが多々あった。

【0009】これらの気泡発生あるいは巻き込みを防止する目的では、以下のような提案がなされている。しかしながら、いずれもそれぞれ固有の不具合がある。

【0010】例えば、特許第2707658号公報では、JIS3350-1970に基づくインクの起泡力及び泡の安定性が特定

の範囲にあるものを使用することで、ヘッド及びインク供給系への濡れ性を向上させ、印字安定性を確保できるとしているが、この処方で向上するのはプラスチック部材への濡れ性であって、記録装置の構成部材の種類によつては効果がない。また特公平7-26049号公報によれば、JIS3362に基づく5分後の泡の安定度が0mm(1分後の泡の安定度が5mm未満)になるインクを使用すれば、吐出安定性が確保できるとしているが、この処方では炭素数5以下の低級アルキルアルコールを含有することが限定されており、汎用性がない。またこの処方は浸透性が低めで、高速印字時の画質が良くないという問題もある。また、特開2000-144026号公報では、特定のアセチレンジリコール系の界面活性剤を用いることで高浸透性を保ちつつ、かつ泡立ちの少ないインクが得られるとしているが、この界面活性剤は着色剤の種類によっては、着色剤と疎水性相互作用を生じるため乾燥速度が向上せず、またカーボンブラックなどの顔料を用いたインクでは顔料が凝集しやすく、ノズルの目詰まり発生やインク噴射方向の曲がりなどを発生しやすい、といった問題がある。

【0011】一方、界面活性剤を添加することなく乾燥速度を向上させる方法として、特開平8-113739号公報には染料と水溶性グリコールエーテル類を含むインクが提案され、特開平10-95941号公報には、顔料と、ジエチレンジリコールモノ-n-ブチレーテルなどのグリコールエーテル類と水とからなるインク組成物が提案されている。しかしながら、いずれも、乾燥速度を向上するためには大量のグリコールエーテル類の添加が必要であり、インクの臭気や安全性の面で、好ましくないなどの問題がある。また、特開平7-331142号公報によれば、特定のグリコール系溶剤を含有させたカーボンブラックインクにおいて、消泡効果が得られるとあるが、この処方のインクでは浸透性が不充分であり、画質に問題がある。同様に特開平9-31380号公報により処方されたインクも、消泡効果はあるものの、界面活性剤等を含有していないために、紙に対する浸透性が遅く、画質が良くないという問題がある。

【0012】

【発明が解決しようとする課題】以上述べたように、従来のインクジェット記録用インクおよびインクジェットプリンターは、吐出安定性、特に印字中あるいは印字停止時の気泡巻き込み等による吐出不良が必ずしも充分に改善されたものではない。

【0013】また、従来、各色インク間で起泡性に差があると、吐出不良時の回復機構を色毎に変える必要が生じ、機構が複雑になり、信頼性維持機構を単一化することが難しくなる。さらに、カラーインクにおいて、YMC3色1体型のカートリッジを使用しているものなどは、そのうちの1色に吐出不良が発生し易い場合などは、その色のインクの減りが早くなり、ランニングコストも高

くなる不都合が生じる。

【0014】本発明は上記の課題に鑑みてなされたものであり、吐出安定性、特に印字中あるいは印字停止時の気泡巻き込み等による吐出不良が改善され、また吐出不良が起こった際にも簡単な回復機構で信頼性が維持でき、高画質でかつノズル目詰まりのないインクジェット記録用インクセット、インクジェット記録方法及びインクジェット記録装置を提供することを目的とする。

【0015】

10 【課題を解決するための手段】本発明のインクジェット記録用インクセットは、イエロー、マゼンタおよびシアンのカラーインクならびにブラックのインクからなるインクセットにおいて、各カラーインク相互の起泡力の差が50mm以内であることを特徴とする。

【0016】ここで、起泡力の差は、JIS3362に基づく25°Cにおけるインクの起泡力の差をいう。

【0017】また、本発明のインクジェット記録用インクセットは、前記各カラーインクとブラックのインク相互の起泡力の差が50mm以内であることを特徴とする。

20 【0018】また、本発明のインクジェット記録用インクセットは、イエロー、マゼンタ、シアンおよびブラックの各インクが、着色剤、潤滑剤、界面活性剤および浸透剤を含むことを特徴とする。

【0019】また、本発明のインクジェット記録用インクセットは、前記着色剤は、該着色剤の表面に少なくとも1種の親水基が直接もしくは他の原子団を介して結合され、水分散性または水溶解性を有することを特徴とする。

30 【0020】また、本発明のインクジェット記録用インクセットは、前記界面活性剤が、ノニオン系およびアニオン系のうちの少なくともいずれか1つの界面活性剤であることを特徴とする。

【0021】また、本発明のインクジェット記録用インクセットは、前記界面活性剤が、ポリオキシエチレンアルキルエーテル系界面活性剤およびポリオキシエチレンアルキルエーテル酢酸塩系界面活性剤のうちの少なくともいずれか1つであることを特徴とする。

40 【0022】また、本発明のインクジェット記録用インクセットは、前記浸透剤が2,2,4-トリメチル-1,3-ペンタンジオールおよび2-エチル-1,3-ヘキサンジオールのうちの少なくともいずれか1つであることを特徴とする。

【0023】また、本発明のインクジェット記録用インクセットは、前記各インクが、さらに消泡剤を含むことを特徴とする。

【0024】また、本発明のインクジェット記録用インクセットは、前記消泡剤が、シリコン系の自己乳化型消泡剤であることを特徴とする。

50 【0025】また、本発明のインクジェット記録用インクセットは、前記消泡剤が、シリコン系のエマルジョン

型消泡剤であることを特徴とする。

【0026】また、本発明のインクジェット記録方法は、上記のインクセットを用いてカラー画像を形成することを特徴とする。

【0027】また、本発明のインクジェット記録装置は、上記のインクセットのインクを飛翔させ、カラー画像の形成を行うように構成されてなることを特徴とする。

【0028】ここで、インクジェット記録装置のインクの飛翔方式は、特に限定するものではなく、熱エネルギーを用いたバブルジェット（登録商標）方式や圧力素子の力学的エネルギーを用いた方式等周知の方式を適宜選定して用いることができる。

【0029】

【発明の実施の形態】本発明の実施の形態について、以下に説明する。

【0030】本発明によれば、イエロー、マゼンタ、シアン及びブラックからなるインクセットにおいて、カラーインクのJIS3362に基づく25°Cにおけるインクの起泡力の差を50mm以内に調整することで、吐出安定性に優れ、かつ吐出不良が起こった際にも簡単な回復機構で信頼性が維持できるインクジェット記録用インクセット（以下、単にインクセットということがある。）、インクジェット記録方法（以下、単に記録方法ということがある。）およびインクジェット記録装置（以下、単に記録装置ということがある。）を提供することが可能となった。

【0031】さらには、カラーインクとブラックインクのJIS3362に基づく25°Cにおけるインクの起泡力の差を50mm以内に調整することで、吐出安定性に優れ、かつ吐出不良が起こった際にも簡単な回復機構で信頼性が維持できるインクセット、記録方法および記録装置を提供することが可能となった。

【0032】本発明のインクを用いれば、カートリッジへの充填も容易で、かつヘッドへの装填時の初期充填性能にも優れ、熱エネルギー及び力学的エネルギーのいずれを用いた記録を行う場合でも、印字中あるいは印字休止後の吐出不良及び画質不良が改善可能で、滲みのない、鮮明な画像を提供できる。また、さらには、本発明のインクセットを使用した記録装置は、回復機構が簡略化できるので、消費電力も少なく、環境負荷低減の効果もある。

【0033】インクの起泡力は、インクに浸透性を付与するために添加される界面活性剤種によるものが大きく、また、着色剤種によっても、その起泡力は異なってくる。そのため、従来のインクセットにおいては、その起泡性が色によって異なっており、吐出安定性を得るために、単一の回復機構では、回復し難いものもあった。

【0034】本発明では、各色インク間のJIS3362に基

づく起泡性の差が50mm以内であるように各インクを調整したインクセットを用いることで、信頼性を高めることが可能になったものである。

【0035】本発明のインクの構成は着色剤、湿润剤、界面活性剤、及び浸透剤からなるが、さらに、起泡性を調整する目的で消泡剤を添加してもよい。

【0036】各色間の起泡性の差は、50mm以下に調整される必要があるが、さらに好ましくは起泡性の差が30mm以下に調整される。また各インク単独の起泡性については特に限定はしないが、望ましくは100mm未満であり、さらに好ましくは、50mm未満である。

【0037】各インクの泡の安定度に関しては、起泡力が望ましい範囲内であれば、特に限定しなくても問題は生じない。

【0038】以下、本発明にて使用されるインクの構成要素についてさらに詳細に説明する。

【0039】本発明で使用される着色剤として、染料または顔料等を用いることができる。

【0040】着色剤としての染料の具体例を以下に示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。酸性染料及び食用染料として、

C. I. アシッド・イエロー 17, 23, 42, 44, 79, 142
C. I. アシッド・レッド 1, 8, 13, 14, 18, 26, 27, 35, 37, 42, 52, 82, 87, 89, 92, 97, 106, 111, 114, 115, 134, 186, 249, 254, 289
C. I. アシッド・ブルー 9, 29, 45, 92, 249

C. I. アシッド・ブラック 1, 2, 7, 24, 26, 94

C. I. フード・イエロー 2, 3, 4
C. I. フード・レッド 7, 9, 14
C. I. フード・ブラック 1, 2

直接性染料として、
C. I. ダイレクト・イエロー 1, 12, 24, 26, 33, 44, 50, 120, 132, 142, 144, 86

C. I. ダイレクト・レッド 1, 4, 9, 13, 17, 20, 28, 31, 39, 80, 81, 83, 89, 225, 227

C. I. ダイレクト・オレンジ 26, 29, 62, 102

C. I. ダイレクト・ブルー 1, 2, 6, 15, 22, 25, 71, 76, 79, 86, 87, 90, 98, 163, 165, 199, 202
C. I. ダイレクト・ブラック 19, 22, 32, 38, 51, 56, 71, 74, 75, 77, 154, 168, 171

50 塩基性染料として、

C. I. ベーシック・イエロー 1, 2, 11, 13, 14, 15, 19, 21, 23, 24, 25, 28, 29, 32, 36, 40, 41, 45, 49, 51, 53, 63, 465, 67, 70, 73, 77, 87, 91

C. I. ベーシック・レッド 2, 12, 13, 14, 15, 18, 22, 23, 24, 27, 29, 35, 36, 38, 39, 46, 49, 51, 52, 54, 59, 68, 69, 70, 73, 78, 82, 102, 104, 109, 112

C. I. ベーシック・ブルー 1, 3, 5, 7, 9, 21, 22, 26, 35, 41, 45, 47, 54, 62, 65, 66, 67, 69, 75, 77, 78, 89, 92, 93, 105, 117, 120, 122, 124, 129, 137, 141, 147, 155

C. I. ベーシック・ブラック 2, 8

反応性染料として、

C. I. リアクティブ・ブラック 3, 4, 7, 11, 12, 17

C. I. リアクティブ・イエロー 1, 5, 11, 13, 14, 20, 21, 22, 25, 40, 47, 51, 55, 65, 67

C. I. リアクティブ・レッド 1, 14, 17, 25, 26, 32, 37, 44, 46, 55, 60, 66, 74, 79, 96, 97

C. I. リアクティブ・ブルー 1, 2, 7, 14, 15, 23, 32, 35, 38, 41, 63, 80, 95等が使用できるが、特に好ましいのは、酸性染料及び直接性染料である。

【0041】また本発明で使用される着色剤としての顔料は、特にその種類を限定するものではなく、無機顔料、有機顔料等を使用することができます。

【0042】無機顔料としては、酸化チタン及び酸化鉄、炭酸カルシウム、硫酸バリウム、水酸化アルミニウム、バリウムイエロー、カドミウムレッド、クロムイエローに加え、コンタクト法、ファーネス法、サーマル法などの公知の方法によって製造されたカーボンブラックを使用することができる。

【0043】また、有機顔料としては、アゾ顔料（アゾレーキ、不溶性アゾ顔料、縮合アゾ顔料、キレートアゾ顔料などを含む）、多環式顔料（例えば、フタロシアニン顔料、ペリレン顔料、ペリノン顔料、アントラキノン顔料、キナクリドン顔料、ジオキサジン顔料、インジゴ顔料、チオインジゴ顔料、イソインドリノン顔料、キノフラン顔料など）、染料キレート（例えば、塩基性染料型キレート、酸性染料型キレートなど）、ニトロ顔料、ニトロソ顔料、アニリンブラックなどを使用できる。

【0044】これらの顔料のうち、特に、水と親和性の良いものが好ましく用いられる。

【0045】さらに、本発明において好ましく用いられる顔料の具体例として、黒色用としては、ファーネスブラック、ランプブラック、アセチレンブラック、チャネルブラック等のカーボンブラック（C.I.ピグメントブラック7）類、または銅、鉄（C.I.ピグメントブラック11）、酸化チタン等の金属類、アニリンブラック（C.I.ピグメントブラック1）等の有機顔料があげられる。また、カラー用としては、C.I.ピグメントイエロー1、3、12、13、14、17、24、34、35、3

10 7、42（黄色酸化鉄）、53、55、74、81、83、95、97、98、100、101、104、408、109、110、117、120、128、138、150、151、153、183、C.I.ピグメントオレンジ5、13、16、17、36、43、51、C.I.ピグメントレッド1、2、3、5、17、22、23、31、38、48：2、48：2（パーマネントレッド2B（Ca））、48：3、48：4、49：1、52：2、53：1、57：1（ブリリアントカーミン6B）、60：1、63：1、63：2、64：1、8

20 1、83、88、101（べんがら）、104、105、106、108（カドミウムレッド）、112、114、122（キナクリドンマゼンタ）、123、146、149、166、168、170、172、177、178、179、185、190、193、209、219、C.I.ピグメントバイオレット1（ローダミンレーキ）、3、5：1、16、19、23、38、C.I.ピグメントブルー1、2、15（フタロシアニンブルー）、15：1、15：2、15：3（フタロシアニンブルー）、16、17：1、56、60、63、C.I.ピグメントグリーン1、4、7、8、10、17、18、36、等がある。

【0046】顔料は分散剤で水性媒体中に分散させて得られた顔料分散液としてインクに添加されるのが好ましい。

【0047】この場合、好ましい分散剤としては、従来公知の顔料分散液を調整するのに用いられる公知の分散剤を使用することができ、例えば以下のものが挙げられる。ポリacrylic acid、polymetaacrylic acid、acrylic acid-acrylonitrile共重合体、酢酸ビニル-acrylic acidエステル共重合体、acrylic acid-acrylic acid共重合体、strene-acrylic acid共重合体、strene-metacrylic acid共重合体、strene-acrylic acid-acrylic acidアルキルエステル共重合体、strene-metacrylic acid-acrylic acidアルキルエステル共重合体、strene- α -methylstrene-acrylic acid共重合体、strene- α -methylstrene-acrylic acid共重合体-acrylic acidアルキルエステル共重合体、strene-maleic acid共重合体、vinyl-naphthalene-maleic acid共重合体、酢酸ビニル-ethylene共重合体、酢酸ビニル-fatty acid共重合体、

40 50 ルエチレン共重合体、酢酸ビニル-maleic acidエステル

共重合体、酢酸ビニルーコロトン酸共重合体、酢酸ビニルーアクリル酸共重合体等がある。

【0048】上記各共重合体は、質量平均分子量が3,000~50,000であるのが好ましく、より好ましくは5,000~30,000、最も好ましくは7,000~15,000である。

【0049】分散剤の添加量は、顔料を安定に分散させ、本発明の他の効果を失わせない範囲で適宜添加されて良い。分散剤としては1:0.06~1:3の範囲が好ましく、より好ましくは1:0.125~1:3の範囲である。

【0050】さらには好ましくは、上記インク中の分散剤にはカルボキシル基が結合していることが好ましい。分散剤にカルボキシル基が結合していると、分散安定性が向上するばかりではなく、高品位な印字品質が得られるとともに、印字後の記録媒体の耐水性がより向上する。更に上記の裏抜けを防止する効果が得られる。特に、カルボキシル基が結合している分散剤で分散した顔料と、浸透剤とを併用した場合においては、普通紙などの比較的サイズ度の高い記録媒体に印字した場合においても、十分な乾燥速度が得られ、且つ、裏抜けが少ないという効果が得られる。これは、カルボン酸の解離定数が他の酸基に比較して小さい為、顔料が記録媒体に付着した後、インクのpH値の低下や、記録媒体表面近傍に存在するカルシウムなどの多価金属イオンとの相互作用などにより、分散剤自体の溶解度が低下し、分散剤自体や顔料が凝集する為と推定される。

【0051】さらに、最も好ましくは、表面に少なくとも1種の親水基が直接もしくは他の原子団を介して結合するように表面改質された顔料を用いる。

【0052】そのためには、顔料の表面に、ある特定の官能基（スルホン基やカルボキシル基等の官能基）を化学的に結合させるか、あるいはまた、次亜ハロゲン酸および/またはその塩を用いて湿式酸化処理するなどの方法が用いられる。なかでも好ましい形態は、顔料の表面にカルボキシル基が結合され、水中に分散され、または水中に溶解されている形態である。これも顔料が表面改質されカルボキシル基が結合しているために、分散安定性が向上するばかりではなく、高品位な印字品質が得られるとともに、印字後の記録媒体の耐水性がより向上する。またこの形態のインクは乾燥後の再分散性に優れるため、長期間印字を休止し、インクジェットヘッドのノズル付近のインクの水分が蒸発した場合も目詰まりを起さず簡単なクリーニング動作で容易に良好な印字が行えるようになる。

【0053】また、このような自己分散型あるいは溶解型の顔料は、後述する界面活性剤及び浸透剤と組み合わせた時に、特に相乗効果が大きく、より信頼性の高い、高品位な画像を得ることが可能となる。

【0054】インク組成物中の着色剤の添加量は、0.5

10
10

~15質量%程度が好ましく、より好ましくは2~10質量%程度である。また染料単独、顔料単独のみならず、染料顔料の両方を組み合わせて使用しても良い。

【0055】本発明の好ましい態様によれば、前記インク中の顔料は平均粒径が50nm~200nmの範囲である。ここでいう平均粒径とは、体積累積パーセント50%の値をさす。体積累積パーセント50%の値を測定するには、例えば、インク中のブラウン運動を行っている粒子にレーザー光を照射し、粒子から戻ってくる光（後方散乱光）の振動数（光の周波数）の変化量から粒子径を求める動的光散乱法（ドップラー散乱光解析）といわれる方法を用いることができる。

【0056】本発明で使用される温潤剤としては、特に限定されるものではないが、多価アルコールアルキルエーテル及び/または多価アルコールアリールエーテル水溶性有機溶媒が好ましく用いられる。これら温潤剤を含有することによりインクの水分蒸発を防止しインク吐出口での着色剤の析出、粘度上昇による吐出不良をより良く抑制することができ吐出信頼性の高い水性顔料インク組成物を提供することができる。

【0057】上記の多価アルコールアルキルエーテル類としては、例えば、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、テトラエチレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル等が挙げられ、多価アルコールアリールエーテルとしては例えば、エチレングリコールモノフェニルエーテル、エチ

30 レングリコールモノベンジルエーテル等が挙げられる。これら水溶性有機溶媒のインク中の含有量としては、5質量%~30質量%が好ましく、さらに好ましくは、10質量%~30質量%である。30質量%以上添加すると、水性インクの粘度が高くなってしまい、吐出安定性に影響を与えることが多い。

【0058】また、インクの水分蒸発を防止する目的として上記水溶性有機溶媒と組み合わせて用いられる水溶性有機溶媒としては例えば、下記に示す水溶性有機溶媒が挙げられる。エチレングリコール、ジエチレングリコ

40 ール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、1,5ペンタンジオール、1,6ヘキサンジオール、グリセロール、1,2,6-ヘキサントリオール、1,2,4-ブタントリオール、1,2,3-ブタントリオール、ペトリオール等の多価アルコール類、N-メチル-2-ピロリドン、N-ヒドロキシエチル-2-ピロリドン、2-ピロリドン、1,3-ジメチルイミダゾリジノン、ε-カプロラクタム等の含窒素複素環化合物；ホルムアミド、N-メチルホルムアミド、ホルムアミド、N,N-ジメチルホルムアミド等のアミド類；モノエタノールアミン、ジエ

11

タノールアミン、トリエタノールアミン、モノエチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン等のアミン類、ジメチルスルホキシド、スルホラン、チオジエタノール等の含硫黄化合物類、プロピレンカーボネート、炭酸エチレン、アーブチロラクトン等である。

【0059】本発明においては、紙への浸透性を高め、速乾性で、文字にじみ、境界にじみを更に低減させた高品位な画像を得ることを目的に、界面活性剤も添加される。

【0060】添加される界面活性剤としては特に限定されるものではなく、両性界面活性剤、ノニオン系界面活性剤、アニオン系界面活性剤のいずれも使用可能であるが、好ましくはノニオン系界面活性剤及び/または、アニオン系界面活性剤であり、更に好ましくは、ポリオキシエチレンアルキルエーテル系界面活性剤、及び/または、ポリオキシエチレンアルキルエーテル酢酸塩系界面活性剤である。

【0061】以下、好ましい界面活性剤の具体例を遊離酸型で示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。まず、ポリオキシエチレンアルキルエーテル系界面活性剤の具体例としては、下記式(1-1)～(1-13)の化合物が挙げられる。

【0062】

【化1】

$C_8H_{17}O(C_2H_4O)_2H$	(1-1)
$C_{10}H_{21}O(C_2H_4O)_4H$	(1-2)
$C_{12}H_{25}O(C_2H_4O)_3H$	(1-3)
$C_{12}H_{25}O(C_2H_4O)_7H$	(1-4)
$C_{12}H_{25}O(C_2H_4O)_{12}H$	(1-5)
$C_{13}H_{27}O(C_2H_4O)_3H$	(1-6)
$C_{13}H_{27}O(C_2H_4O)_5H$	(1-7)
$C_{13}H_{27}O(C_2H_4O)_7H$	(1-8)
$C_{13}H_{27}O(C_2H_4O)_8H$	(1-9)
$C_{13}H_{27}O(C_2H_4O)_{12}H$	(1-10)
$C_{13}H_{27}O(C_2H_4O)_{20}H$	(1-11)
$C_{13}H_{27}O(C_2H_4O)_{30}H$	(1-12)
$C_{14}H_{29}O(C_2H_4O)_{30}H$	(1-13)

但し、上記式(1-1)～(1-13)の化合物に限定されるものではない。

【0063】これらは、単独で用いても、複数のものを混合して用いてもよい。単独では記録液中で容易に溶解しない場合も、混合することで可溶化され、安定に存在することができる。

【0064】市販の界面活性剤で上記の化合物を主成分として含有するものとしては、日光ケミカルズ(株)より入手可能なBTシリーズ、日本触媒(株)より入手可能なソ

10

20

30

40

50

フタノールシリーズ、日本油脂(株)より入手可能なディスパノールなどを挙げることができる。

【0065】また、ポリオキシエチレンアルキルエーテル酢酸塩系界面活性剤の具体例としては、下記式(2-1)～(2-13)の化合物を挙げができる。

【0066】

【化2】

$C_8H_{17}O(C_2H_4O)_3CH_2COOH$	(2-1)
$C_{10}H_{21}O(C_2H_4O)_4CH_2COOH$	(2-2)
$C_{12}H_{25}O(C_2H_4O)_3CH_2COOH$	(2-3)
$C_{12}H_{25}O(C_2H_4O)_4CH_2COOH$	(2-4)
$C_{12}H_{25}O(C_2H_4O)_5CH_2COOH$	(2-5)
$C_{12}H_{25}O(C_2H_4O)_{12}CH_2COOH$	(2-6)
$C_{13}H_{27}O(C_2H_4O)_3CH_2COOH$	(2-7)
$C_{13}H_{27}O(C_2H_4O)_5CH_2COOH$	(2-8)
$C_{13}H_{27}O(C_2H_4O)_7CH_2COOH$	(2-9)
$C_{13}H_{27}O(C_2H_4O)_9CH_2COOH$	(2-10)
$C_{13}H_{27}O(C_2H_4O)_{12}CH_2COOH$	(2-11)
$C_{14}H_{29}O(C_2H_4O)_3CH_2COOH$	(2-12)
$C_{14}H_{29}O(C_2H_4O)_{12}CH_2COOH$	(2-13)

但し、上記式(2-1)～(2-13)の化合物に限定されるものではない。

【0067】またこれらは、単独で用いても、複数のものを混合して用いてもよい。単独では記録液中で容易に溶解しない場合も、混合することで可溶化され、安定に存在することができる。

【0068】また、合成時の副生成物として生成される無機塩をイオン交換樹脂で精製除去することが好ましい。

【0069】市販の界面活性剤で上記化合物を主成分として含有するものとしては、日光ケミカルズ(株)より入手可能なNIKKOL ECTシリーズ、NIKKOL AKYPOシリーズ、三洋化成(株)より入手可能なビューライトシリーズ等の界面活性剤が挙げられる。

【0070】本発明の界面活性剤の含有量としては、0.05質量%～10質量%が適当であり、0.1質量%～5質量%がより好ましく、さらに好ましくは0.1質量%～3質量%である。界面活性剤の含有量が0.05質量%より少ない場合は記録紙への浸透性を十分に高めることができない。10質量%より多い場合はインクの増粘や、界面活性剤自体の低温での析出が問題となることがある。

【0071】本発明においては、浸透性を高める目的で浸透剤をさらに添加する。

【0072】好ましい浸透剤としてはとして、2,2,4-トリメチル-1,3-ペンタンジオール、2-エチル-1,3-ヘキサンジオールが挙げられる。これらを単独、あるいは混合して添加することにより、高速印字

時でもにじみを低減することが可能となり、また吐出安定性及び吐出応答性を向上させることができる。

【0073】本発明で使用される消泡剤としては、シリコン系の消泡剤が好ましく用いられる。

【0074】一般にシリコン系消泡剤には、オイル型、コンパウンド型、自己乳化型、エマルジョン型などがあるが、水系での使用を考慮すると、自己乳化型、もしくはエマルジョン型を用いることが、信頼性を確保する上で望ましい。また、アミノ変性、カルビノール変性、メタクリル変性、ポリエーテル変性、アルキル変性、高級脂肪酸エステル変性、アルキレンオキサイド変性、等の変性シリコン系消泡剤を使用しても良い。

【0075】市販のシリコン系消泡剤で入手可能なものとしては、信越化学工業(株)のシリコーン消泡剤(KS508、KS531、KM72、KM85など)、東レ・ダウ・コーニング(株)のシリコーン消泡剤(Q2-3183A、SH5510など)、日本ユニカ(株)のシリコーン消泡剤(SAG30など)

* [実施例インクセット1]

<BKインク(ブラックインク)>

C.I.ダイレクトブラック 168	5質量%
グリセリン	5質量%
ジエチレングリコール	15質量%
2-エチル-1、3-ヘキサンジオール	1質量%
界面活性剤(具体例2-7)のNa塩	1質量%
シリコーン消泡剤SAG30(エマルジョン型)(日本ユニカ)	0.03質量%
イオン交換水	残量

<Yインク(イエローインク)>

C.I.ダイレクトイエロー 142	2質量%
グリセリン	5質量%
ジエチレングリコール	15質量%
2-エチル-1、3-ヘキサンジオール	1質量%
界面活性剤(具体例2-7)のNa塩	1質量%
シリコーン消泡剤SAG30(日本ユニカ)	0.03質量%
イオン交換水	残量

<Mインク(マゼンタインク)>

M J R611(三菱化学(株))	1質量%
C.I.アッシュドレッド 52	1質量%
グリセリン	5質量%
ジエチレングリコール	15質量%
2-エチル-1、3-ヘキサンジオール	1質量%
界面活性剤(具体例2-7)のNa塩	1質量%
シリコーン消泡剤SAG30(日本ユニカ)	0.03質量%
イオン交換水	残量

<Cインク(シアンインク)>

C.I.ダイレクトブルー 199	3質量%
グリセリン	5質量%
ジエチレングリコール	15質量%
2-エチル-1、3-ヘキサンジオール	1質量%
界面活性剤(具体例2-7)のNa塩	1質量%
シリコーン消泡剤SAG30(日本ユニカ)	0.03質量%

*ど)、旭電化工業(株)の消泡剤(アデカノールシリーズ)などが挙げられる。

【0076】これら消泡剤のインクへの添加量は、効果がある最小量で良いが、一般には0.001質量%～3質量%の範囲が望ましく、より好ましくは、0.005質量%～0.5質量%の範囲である。

【0077】その他、本発明においては、必要に応じて防腐剤、防かび剤、防錆剤、pH調整剤、酸化防止剤、酸素吸収剤、紫外線吸収剤等々を含むことができる。

【0078】

【実施例】実施例および比較例を挙げて、本発明をさらに説明する。なお、本発明は、以下に説明する実施例に限定されるものではない。

【0079】下記処方のインク組成物を作成し室温にて十分に攪拌した後、平均孔径0.2μmのメンブレンフィルターにて沪過を行い、実施例インクセット1を得た。

15

イオン交換水

下記処方のインク組成物を作成し室温にて十分に攪拌し *過を行い、実施例インクセット2を得た。
た後、平均孔径 $0.8\mu m$ のメンブレンフィルターにて涙 *

〔実施例インクセット2〕

<BKインク>

CAB-O-JET 200 (スルホン基付加型)	15質量%
(キャビット・スペシャルティ・ケミカルズ・インク)	

グリセリン	5質量%
-------	------

ジエチレングリコール	15質量%
------------	-------

2-エチル-1、3-ヘキサンジオール	2質量%
--------------------	------

2-ピロリドン	2質量%
---------	------

界面活性剤(具体例1-8)	1質量%
---------------	------

シリコーン消泡剤KS531(自己乳化型)(信越化学)	0.03質量%
----------------------------	---------

イオン交換水	残量
--------	----

<Yインク>

C.I. ピグメントイエロー 97 分散体(富士色素)	25質量%
-----------------------------	-------

グリセリン	5質量%
-------	------

ジエチレングリコール	15質量%
------------	-------

2, 2, 4-トリメチル-1, 3-ペンタンジオール	2質量%
-----------------------------	------

界面活性剤(具体例2-8)のNa塩	1質量%
-------------------	------

シリコーン消泡剤KS531(信越化学)	0.03質量%
---------------------	---------

イオン交換水	残量
--------	----

<Mインク>

C.I. ピグメントレッド 122 分散体(富士色素)	25質量%
-----------------------------	-------

グリセリン	5質量%
-------	------

ジエチレングリコール	15質量%
------------	-------

2, 2, 4-トリメチル-1, 3-ペンタンジオール	2質量%
-----------------------------	------

界面活性剤(具体例2-8)のNa塩	1質量%
-------------------	------

シリコーン消泡剤KS531(信越化学)	0.03質量%
---------------------	---------

イオン交換水	残量
--------	----

<Cインク>

C.I. ピグメントブルー 15:3 分散体(富士色素)	15質量%
------------------------------	-------

グリセリン	5質量%
-------	------

ジエチレングリコール	15質量%
------------	-------

2, 2, 4-トリメチル-1, 3-ペンタンジオール	2質量%
-----------------------------	------

界面活性剤(具体例2-7)のNa塩	1質量%
-------------------	------

シリコーン消泡剤KS531(信越化学)	0.03質量%
---------------------	---------

イオン交換水	残量
--------	----

下記処方のインク組成物を作成し室温にて十分に攪拌し *過を行い、比較例インクセット1を得た。
た後、平均孔径 $0.2\mu m$ のメンブレンフィルターにて涙 *40

〔比較例インクセット1〕

<BKインク>

C.I. ダイレクトブラック 168	5質量%
--------------------	------

グリセリン	5質量%
-------	------

ジエチレングリコール	15質量%
------------	-------

2-エチル-1、3-ヘキサンジオール	1質量%
--------------------	------

界面活性剤(具体例2-7)のNa塩	1質量%
-------------------	------

シリコーン消泡剤SAG30(日本ユニカ)	0.03質量%
----------------------	---------

イオン交換水	残量
--------	----

<Yインク>

17

C.I. ダイレクトイエロー 142	2質量%
グリセリン	5質量%
ジエチレングリコール	15質量%
界面活性剤(具体例2-7)のNa塩	1質量%
イオン交換水	残量
<Mインク>	
M J R611 (三菱化学(株))	1質量%
C.I. アッシュドレッド 52	1質量%
グリセリン	5質量%
ジエチレングリコール	15質量%
2-エチル-1、3-ヘキサンジオール	1質量%
界面活性剤(具体例2-7)のNa塩	1質量%
イオン交換水	残量
<Cインク>	
C.I. ダイレクトブルー 199	3質量%
グリセリン	5質量%
ジエチレングリコール	15質量%
2-エチル-1、3-ヘキサンジオール	1質量%
界面活性剤(具体例2-7)のNa塩	1質量%
シリコーン消泡剤SAG30 (日本ユニカ)	0.03質量%
イオン交換水	残量

18

下記处方のインク組成物を作成し室温にて十分に攪拌し *過を行い、比較例インクセット2を得た。
た後、平均孔径0.8μmのメンブレンフィルターにて沪 *

〔比較例インクセット2〕

<BKインク>

CAB-O-JET 300 (カルボキシル基付加型) (キャット・スペシャルティ・ケミカル・インク)	15質量%
グリセリン	5質量%
ジエチレングリコール	15質量%
2-ピロリドン	2質量%
2-エチル-1、3-ヘキサンジオール	2質量%
界面活性剤(具体例1-8)	1質量%
イオン交換水	残量

<Yインク>

C.I. ピグメントイエロー 97 分散体(富士色素)	25質量%
グリセリン	5質量%
ジエチレングリコール	15質量%
2, 2, 4-トリメチル-1, 3-ペンタンジオール	2質量%
界面活性剤(具体例2-8)のNa塩	1質量%
シリコーン消泡剤SAG30 (日本ユニカ)	0.03質量%
イオン交換水	残量

<Mインク>

C.I. ピグメントレッド 122 分散体(富士色素)	25質量%
グリセリン	5質量%
ジエチレングリコール	15質量%
2, 2, 4-トリメチル-1, 3-ペンタンジオール	2質量%
界面活性剤(具体例2-8)のNa塩	1質量%
シリコーン消泡剤SAG30 (日本ユニカ)	0.03質量%
イオン交換水	残量

<Cインク>

19

C.I. ピグメントブルー 15:3 分散体(富士色素)	15質量%
グリセリン	5質量%
ジエチレングリコール	15質量%
2, 2, 4-トリメチル-1, 3-ペンタンジオール	2質量%
界面活性剤(具体例2-7)のNa塩	1質量%
シリコーン消泡剤SAG30 (日本ユニカ)	0.03質量%
イオン交換水	残量

上記実施例インクセット1、2、比較例インクセット

1、2について、下記評価1、2及び3を行った。

【0080】評価1: JIS3362に基づく、インクの起泡力と泡の安定度の測定

JIS3362に基づく起泡力と泡の安定度試験を25°Cの環境下で行い、各インク間での起泡力の差を算出した。

【0081】評価2: カートリッジ装填時の初期充填性能の評価

各インクを脱気してカートリッジに充填し、IPSiO JET 300に装填後、初期充填動作を行い、その後ノズルチェックパターンを印字させ、初期充填性能を評価した。評価は、ノズル抜けが無くなるまでに行った初期充填動作

回数で評価し、1回で充填できたものを◎、それ以外を* 20

* ×とした。

【0082】評価3: 印字中の回復動作回数とインク使

10 用量の評価

各インクを充填したIPSiO JET 300を用い、各色毎にベタ画像を打たせ、ノズル抜けが生じたら、回復動作を行い、1色につき、全部でA4 20枚を印字させた。印字前後のカートリッジの質量を測定し、使用したインクの量を算出し、また印字中に回復動作の回数をチェックした。

【0083】以上の結果を表1に示す。

【0084】

【表1】

実施例インクセット1	評価1		評価2		評価3	
	起泡力mm	安定度mm	回数	回数	インク使用量g	
BK	50	3	◎	1	12.5	
Y	50	3	◎	0	12	
M	40	3	◎	0	12	
C	55	3	◎	0	12	
実施例インクセット2						
BK	5	0	◎	0	12	
Y	25	2	◎	0	12	
M	20	2	◎	0	12	
C	15	2	◎	0	12	
比較例インクセット1						
BK	50	3	◎	1	12.5	
Y	180	80	×	12	21	
M	110	60	×	10	18	
C	55	3	◎	0	12	
比較例インクセット2						
BK	140	85	×	8	18	
Y	25	2	◎	0	12	
M	20	2	◎	0	12	
C	15	2	◎	0	12	

カラーインクの起泡力に差があると、そのインクだけ吐出不良に伴う回復動作が多くなり、印字速度の律速となり、またインクの使用量も多くなるため、特にカラーカートリッジが一体型であるような場合には、インクの無駄が起こりやすく、ランニングコストも高くなる。またカラー及びブラックインクの起泡力についても同様に、差が小さい方が、初期充填動作も1回で良好となり、吸引モードなどの信頼性維持機構が簡略化できる。

【比較例インクセット3】実施例インクセット1の各インクから、界面活性剤及び浸透剤(2-エチル-1,3-ヘキサンジオール)を抜いたほかは同様にして、比較例インクセット3を作製した。

【比較例インクセット4】実施例インクセット1の各インクから、浸透剤(2-エチル-1,3-ヘキサンジオール)を抜いたほかは同様にして、比較例インクセット4※50

※を作製した。

【比較例インクセット5】実施例インクセット2の各インクの界面活性剤種を、フッ素系界面活性剤に変えたほかは同様にして、比較例インクセット5を作製した。

40 【0085】上記実施例インクセット1、及び比較例インクセット3、4、5について、下記評価4を行った。

評価4: 画像評価

評価3で使用したプリンターを用い、カラー画像を印字し、その文字滲み、及び色境界滲みについて目視で評価を行った。評価用紙は普通紙を使用した。評価は、滲みがないを◎、滲みがほとんどないを○、滲みが若干あるを△、滲みが明確を×とした。

【0086】以上の結果を表2に示す。

【0087】

【表2】

21

	文字滲み	色境界滲み
実施例インクセット1	◎	◎
比較例インクセット3	△	×
比較例インクセット4	○	△
比較例インクセット5	○	○

インクに界面活性剤、浸透剤を含有しないインクは、紙への浸透性が悪く、特に高速で印字した場合には、色境界での滲みが大きくなり、画質が低下する。

【実施例インクセット3】実施例インクセット2のカラーアイントの顔料分散体をキャボット社の自己分散タイプの顔料分散体に変えたほかは同様にして、実施例インクセット3を作製した。

【0088】上記実施例インクセット2、3、及び比較例インクセット5について、下記評価5を行った。

【0089】評価5：吐出安定性評価

評価3で使用したプリンターを用い、ベタ画像を連続で印字し、吐出不良が発生するまでの時間(秒)を測定した。

【0090】以上の結果を表3に示す。

【0091】

【表3】

	時間(s)
実施例インクセット2	600
実施例インクセット3	900
比較例インクセット5	30

顔料インクは分散剤分散タイプのものよりも、自己分散タイプのものの方が吐出安定性が高い。またフッ素系界面活性剤を添加したものは、画質は悪くないが、吐出安定性が不充分であった。

【比較例インクセット6】実施例インクセット2の消泡剤KS531をKS607(シリコン系消泡剤のオイル型)に変えたほかは同様にして、比較例インクセット6を作製し

10

た。

【比較例インクセット7】実施例インクセット2の消泡剤を非シリコン系消泡剤に変えたほかは同様にして、比較例インクセット7を作製した。

【0092】上記実施例インクセット1、2、及び比較例インクセット6、7について、下記評価6を行った。

【0093】評価6：経時安定性評価

各インクを70°C環境下で10日間保存し、保存前後でのインクの起泡力を評価1の方法で測定した。保存前後で起泡力に差が生じないものを◎、保存後の起泡力の低下が、保存前の30%未満の場合を○、30%以上50%未満の場合を△、50%以上の場合を×とした。

【0094】以上の結果を表4に示す。

【0095】

【表4】

	経時安定性
実施例インクセット1	◎
実施例インクセット2	◎
比較例インクセット6	○
比較例インクセット7	×

20

消泡剤は、自己乳化型かエマルジョン型のものが経時安定性に優れる。

【0096】

【発明の効果】本発明によれば、高浸透性を保ったまま、インクの起泡性を制御することで、吐出安定性に優れたインクセットを提供することができる。また吐出不良が起こった際にも簡単な回復機構で信頼性が維持でき、高画質でかつノズル目詰まりのないインクセット、及びそれを用いた記録方法及び記録装置を提供することにある。さらに本発明のインクセットを用いれば、消費電力を節減できるため、環境への負荷低減も可能となる。

30

フロントページの続き

(72)発明者 金子 哲也

東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内

F ターム(参考) 2C056 EA05 FC01 FC02

2H086 BA01 BA53 BA59 BA60

4J039 AD03 AD08 AD09 AD10 AD11

AD14 AE07 AE11 BA04 BA06

BA12 BA14 BA26 BC07 BC09

BC10 BC11 BC13 BC14 BC15

BC16 BC17 BC34 BC35 BC36

BC39 BC47 BC49 BC50 BC51

BC54 BC60 BC69 BC75 BC77

BC78 BC79 BE01 BE03 BE04

BE05 BE16 BE22 EA15 EA16

EA17 EA19 EA41 EA42 EA44

EA46 GA24